

**СТРУКТУРИРОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА
ФИЗИЧЕСКИМ И ХИМИЧЕСКИМ СПОСОБАМИ**А.А. Пляскина

Научный руководитель: д.ф.-м.н., доцент кафедры физической и коллоидной химии И. А. Курзина
д.х.н. профессор кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии В. Н. Манжай

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: n08.paa1996@gmail.com

**STRUCTURING OF WATER SOLUTIONS OF POLYVINYL ALCOHOL BY PHYSICAL AND
CHEMICAL METHODS**A.A. Plyaskina,

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A Kurzina

Prof., Dr. V.N. Manzhay

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin avenue 36, 634050

E-mail: n08.paa1996@gmail.com

Abstract. Multifunctional materials based on an aqueous solution of polyvinyl alcohol were prepared and investigated. The materials were obtained by physical and chemical cross-linking, resulting in cryogels and hydrogels, respectively. The cross-linking reagent was glyoxal. Using laboratory setup, which is based on Maxwell rheological model, the effect of the concentration of PVA cryogel at the elastic modulus, and three-component systems kriostrukturirovaniye hydrogel (PVA + glyoxal + water). The kinetics of gel formation of a three-component hydrogel system (PVA + glyoxal + water) was studied by rotational viscosimetry.

Введение. Полимерные криогели и гидрогели находят широкое применение в различных областях, связанных с медициной и биотехнологией, пищевой промышленности, в строительной индустрии и в процессах добычи и транспорта нефти. Несмотря на большое число работ в области создания подобных систем, проблема разработки материала, удовлетворяющего широчайшему спектру требований и обладающего при этом доступностью и простой технологией получения, и низкой стоимостью, по-прежнему, остается не решенной. Целью данной работы является разработка новых исходных составов для формирования упругих структур (гидрогелей и криогелей) различными способами и исследование их физико-химических и реологических свойств.

Криогели на основе поливинилового спирта – макропористые гетерофазные студни, образующиеся в результате замораживания, выдерживания некоторое время в замороженном состоянии и последующего оттаивания исходных растворов. Варьируя характеристики используемого полимера (молекулярную массу, молекулярно–массовое распределение, содержание остаточных ацетатных групп, концентрацию), состав растворителя, природу добавок, а также режим криогенной обработки (температуру и продолжительность замораживания, скорость оттаивания, число циклов замораживания – оттаивания и др.), можно в широких пределах регулировать физико–химические и реологические показатели конечных криогелей, их макро– и микроструктуру. [1]

Гидрогели представляют собой «сшитые» гидрофильные полимеры, способные набухать в воде и формировать трехмерную пространственную сетку после проведения химической реакции с дифункциональными соединениями, например, с диальдегидами. Гидроксильная группа ПВС реагирует с альдегидами посредством образования ацетальных связей. Большинство исследований на сегодняшний день сосредоточены на глутаральдегиде. В данной работе мы изучили реакции сшивания ПВС с глиоксалем. [2]

Материалы и методы исследования. Водные растворы ПВС (марки М 1799) получали нагреванием при тщательном перемешивании на водяной бане при температуре 70 – 90°C до полного растворения порошка полимера. Зависимость вязкости растворов от температуры и скорости сдвига исследованы методом ротационной вискозиметрии. Установили понижение вязкости растворов при повышении скорости сдвига и температуры.

Для получения криогелей ПВС в металлические ячейки с внутренним диаметром 22 мм и высотой 30 мм заливали по 12 мл водного раствора ПВС различных концентраций и замораживали при температуре $T = -200^{\circ}\text{C}$ в течение 24 часов, а затем полученные твердые образцы размораживали при комнатной температуре ($T = 200^{\circ}\text{C}$). После проведения криогенной обработки растворов ПВС получали эластичные криогели [3]. После измерения зависимости напряжения в образцах криогелей от заданной деформации (Рис. 1) и по формуле Гука рассчитывали модули упругости (Рис. 2).

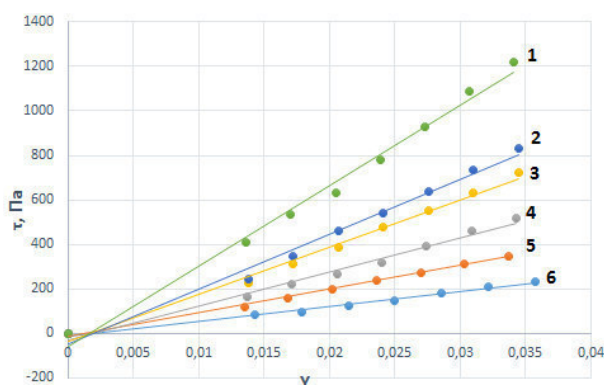


Рис. 1. Зависимость напряжения от деформации криогелей: 1-10%; 2-9%; 3-8%; 4-7%; 5-6%; 6-5%

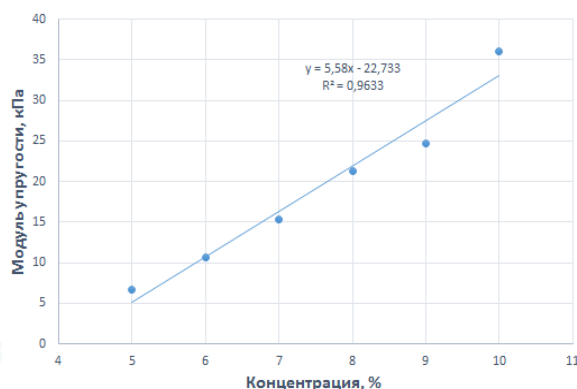


Рис. 2. Зависимость модуля упругости криогелей

Для получения гидрогелей и модифицированных криогелей была проведена химическая сшивка между водными растворами ПВС с различными концентрациями глиоксала (марки ТУ 2633–003–67017122–2011). Одну из двух серий приготовленных трехкомпонентных растворов (ПВС + глиоксаль + вода) подвергли циклу замораживания – оттаивания при тех же условиях, что и двухкомпонентные криогели, после чего измеряли модуль упругости.

У второй серии исследовали кинетику гелеобразования методом ротационной вискозиметрии, при постоянной скорости сдвига и температуре. Вначале исследовали кинетику гелеобразования при постоянной концентрации ПВС 5% с различными концентрациями глиоксала в диапазоне от 5% до 20%. После чего рассчитывали изменение вязкости при постоянной концентрации глиоксала, меняя концентрацию ПВС.

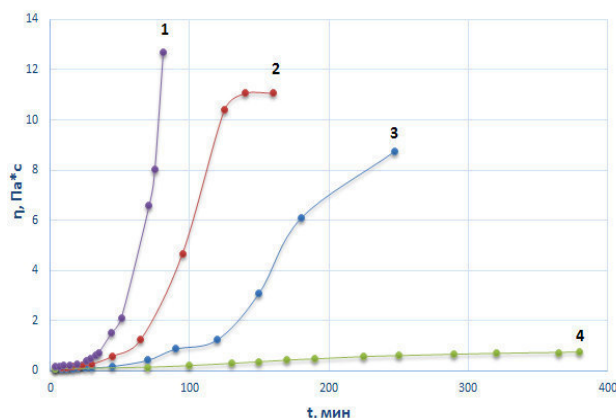


Рис. 3. Кинетика гелеобразования при ПВС 5% и различных концентрациях глиоксаля:
1-20%; 2-15%; 3-10%; 4-5%;

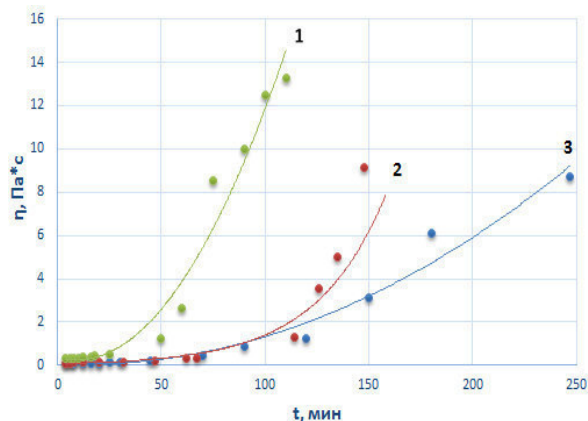


Рис. 4. Кинетика гелеобразования при глиоксаль 10% и различных концентрациях ПВС:
1-8%; 2-6%; 3-5%

Выводы. Методом ротационной вискозиметрии установили, что водные растворы ПВС являются неньютоновскими жидкостями, т.к. при увеличении скорости сдвига наблюдалась степенная зависимость понижения вязкости. С помощью лабораторной установки на основе модели Максвелла рассчитали значения модуля упругости для криогелей с различной концентрацией ПВС и модифицированных трёхкомпонентных криогелей. Из полученных данных следует, что с увеличением концентрации ПВС в исследованном диапазоне модуль упругости криогелей растёт линейно.

Значения модуля упругости для трёхкомпонентных криогелей меньше чем двухкомпонентных, но больше по сравнению с гидрогелями. Можно предположить, что криоструктурирование гидрогелей проходит, но с весьма небольшим сшиванием. Это является следствием стерических затруднений.

Из рисунков 3 и 4, полученных с помощью метода ротационной вискозиметрии, видно, что в присутствии глиоксаля вязкость свежеприготовленных гелей увеличивается в течение времени. Это является прямым доказательством того, что химическая «сшивка» происходит, т.к. при сшивании увеличивается молекулярная масса макромолекулы и, следовательно, характеристическая вязкость.

При малых концентрация реагентов, вероятность протекания внутримолекулярной сшивки больше чем межмолекулярной, поэтому вязкость изменяется линейно и в небольших пределах. С увеличением концентрации реагентов возрастает вероятность межмолекулярного сшивания, поэтому мы наблюдаем резкое изменение вязкости по степенному закону.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. – 1998. – Т.67, № 7. – С. 641–655.
2. Yun Zhang, Peter Zhu, David Edgren Crosslinking reaction of poly(vinyl alcohol) with glyoxal // Polym Res – 2010. №17. –С. 725–730
3. Алтунина Л.К., Манжай В.Н., Фуфаева М.С. Механические и теплофизические свойства криогелей и пенокриогелей, полученных из растворов ПВС // Журнал прикладной химии – 2006. – Т. 79. № 10. – С. 1689–1691.